

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift  
⑪ DE 3841215 A1

⑳ Aktenzeichen: P 38 41 215.2  
㉑ Anmeldetag: 7. 12. 88  
㉒ Offenlegungstag: 22. 6. 89

⑤① Int. Cl. 4:  
C25D 11/38

C 23 C 28/00  
C 23 F 15/00  
C 25 D 5/48  
H 01 T 13/00  
// C23C 18/32,  
C25D 3/12

Patentamt

DE 3841215 A1

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
10.12.87 JP 187218/87

⑦① Anmelder:  
NGK Spark Plug Co., Ltd., Nagoya, Aichi, JP

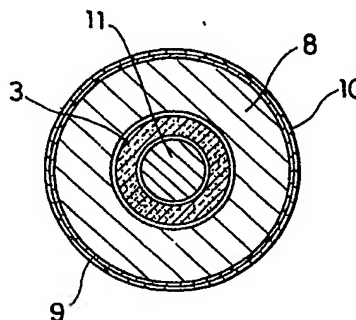
⑦④ Vertreter:  
Zumstein, F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Klingseisen, F.,  
Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦② Erfinder:  
Oshima, Takafumi, Nagoya, Aichi, JP

⑤④ Metallkörper mit hitze- und korrosionsbeständiger Oberfläche

Ein Metallkörper weist eine hitze- und korrosionsbeständige Oberfläche auf, die aus einer Schicht aus einem Nickelüberzug (9), der auf der Oberfläche einer Metallbasis ausgebildet ist, und einem elektrolytischen Chromatfilm (10) besteht, der über der Nickelschicht ausgebildet ist. Der Chromatfilm hat vorzugsweise eine Stärke von 3  $\mu\text{m}$  oder weniger. Der Chromatfilm kann eine Farbe haben, die ihm bei der Bildung über eine elektrolytische Chromatbehandlung gegeben wird. Ein Beispiel eines derartigen Metallkörpers ist das Metallgehäuse (4) einer Zündkerze (1).

FIG. 2



DE 3841215 A1

## Beschreibung

Die Erfindung befaßt sich mit der Oberflächenbehandlung eines Metallkörpers, der bei hohen Temperaturen und hohem Druck benutzt wird und sowohl hitze- als auch korrosionsbeständig sein muß, beispielsweise einer Zündkerze, eines Sensors oder eines ähnlichen Metallkörpers. Die Erfindung betrifft insbesondere einen Metallkörper mit hitze- und korrosionsbeständiger Oberfläche, der zwei Schichten aufweist, die übereinander jeweils durch Metallisieren oder Galvanisieren ausgebildet sind.

Kohlenstoffarmer Stahl wird im allgemeinen für Metallkörper, die bei hohen Temperaturen und Drucken benutzt werden, beispielsweise bei Zündkerzen und ähnlichem, verwandt. Um dem Erfordernis der Hitze- und Korrosionsbeständigkeit zu genügen, wurden bisher die Metalloberflächen in der Praxis entweder einem Zinkgalvanisieren und einer anschließenden Chromatendbehandlung oder einem Nickelgalvanisieren unterworfen.

Unter derartigen herkömmlichen Metallkörpern gibt es Metallkörper, die dadurch erhalten werden, daß Stahl einer Zinkgalvanisierungsbehandlung ausgesetzt wird. Da Zink im Normalpotential niedriger als Stahl ist, wirkt der Zinküberzug als Anode, so daß er einer korrodierenden Oxidation unterliegt. Die Zinkschicht und der Stahl bleiben jedoch in elektrischem Kontakt, so daß die Korrosion zum Stahl nicht fortschreitet, und somit eine gute Korrosionsbeständigkeit erzielt wird. Bei synthetischem Gas, wie beispielsweise synthetischem Erdgas, Faulgas oder Holzdestillationsgas reagieren die als Verbrennungsprodukte abgegebenen Anteile mit Wasser, wodurch eine Flüssigkeit gebildet wird, deren pH-Wert auf der sauren Seite liegt. Ein Metallkörper ist daher einer derartigen sauren Flüssigkeit bei hoher Temperatur ausgesetzt. Bezüglich der Oberflächenbehandlung einer Metallhülse einer Glühkerze oder eines ähnlichen Metallkörpers kann der Zinküberzug innerhalb kurzer Zeit rot rosten, und zwar unabhängig davon, mit welcher Chromatbehandlung seine Oberfläche behandelt worden ist, da Zink selbst mit Säuren reagiert. Um den Erfordernissen von Maschinen mit hoher Leistung und kleiner Größe zu genügen, ist es darüber hinaus erforderlich, die Abmessungen von Glühkerzen zu verringern. Es kann somit daran gedacht werden, den Durchmesser des mit einem Gewinde versehenen Teils einer Glühkerze in Hinblick auf die Erfüllung des oben genannten Erfordernisses zu verringern. Zink, aus dem der Überzug besteht, ist jedoch selbst weich und wirkt somit als Feststoffschmiermittel. An dem Grundmaterial liegen daher selbst dann beträchtliche Spannungen, wenn das Drehmoment klein ist, so daß das Grundmaterial leicht bricht. Was die Hitzebeständigkeit andererseits anbetrifft, so verfärbt sich der Zinküberzug bei 300 bis 400°C. Es ist daher unmöglich, eine sogenannte Heißriffel- oder Crimp-Struktur aufzubringen, was mit einem Erhitzen und einem Riffeln eines dünnen Wandteils der Metallhülse verbunden ist.

Ein Nickelüberzug kann andererseits aufgrund der Eigenschaften des Nickels selbst eine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit zeigen, vorausgesetzt, daß die Oberfläche vollständig überzogen ist. Da eine Zündkerze oder ein ähnliches Bauteil an seinem, mit einem Gewinde versehenen Teil eingeschraubt wird, ist es unvermeidlich, daß die Stärke des galvanischen Überzuges verringert wird. Weiterhin können leicht feine Löcher oder Poren, Risse und ähnliches auftreten, so daß eine korrodierende Flüssigkeit hindurchdringen kann. Nickel hat ein hohes Normalpotential, so daß es als Kathode wirkt, und somit das Rotrosten schnell fortschreitet. Im Hinblick darauf könnte daran gedacht werden, einen Decküberzug in zwei oder drei Schichten oder einen Chromüberzug vorzusehen, um Poren und ähnliches zu vermeiden. Bei der zuerst genannten Möglichkeit kann jedoch die Stärke des galvanischen Überzuges nicht bezeichnend erhöht werden, wenn das leichte Einsetzen des mit einem Gewinde versehenen Teils berücksichtigt wird, und führt darüber hinaus das Aufbringen derartiger zusätzlicher Galvanisierungsschichten zu einer Zunahme der Herstellungskosten. Bei der zuletzt genannten Möglichkeit kann andererseits der Chromüberzug nicht in ausreichendem Maße Verformungen des Basismaterials beim Riffeln folgen, so daß er sich vom Basismaterial lösen kann. Was die Korrosionsbeständigkeit gegenüber einer sauren Flüssigkeit und die Hitzebeständigkeit anbetrifft, so zeigt ein Chromüberzug ausgezeichnete Eigenschaften, verglichen mit einem Zinküberzug. Ein Chromüberzug stellt auch eine ausreichende Bruchfestigkeit für die Schraubeneingriffnahme sicher.

Durch die Erfindung sollen die oben erwähnten Mängel herkömmlicher Metallkörper beseitigt werden und soll insbesondere einer Metallbasis in wirtschaftlicher Weise eine Oberfläche mit ausgezeichneter Hitze- und Korrosionsbeständigkeit gegeben werden, ohne die der Metallbasis inhärente Festigkeit, beispielsweise die Bruchfestigkeit, zu beeinträchtigen, selbst wenn diese Fläche an einem, ein Gewinde tragenden Teil ausgebildet wird.

Durch die Erfindung wird somit ein Metallkörper mit einer hitze- und korrosionsbeständigen Oberfläche geschaffen. Die Oberfläche umfaßt eine Schicht aus einer Vernickelung, die auf die Oberfläche einer Metallbasis aufgebracht ist, und eine dünne, elektrolytische Chromatschicht, die über der Vernickelung ausgebildet ist. Vorzugsweise hat die dünne Chromatschicht eine Stärke von nicht mehr als 3 µm. Die Chromatschicht kann eine Farbe haben, die ihr bei ihrer Bildung durch eine elektrolytische Chromatbehandlung gegeben wird.

Aufgrund der Vernickelungsschicht und der elektrolytischen Chromatschicht, die übereinander in Form eines Schichtkörpers auf dem Basismaterial angeordnet sind, können Beschädigungen an einem mit einem Gewinde versehenen Teil oder an einem ähnlichen Teil vermieden werden, da die Bruchfestigkeit der Vernickelungsschicht mit der des Basismaterials vergleichbar ist. Diese ausgezeichnete Festigkeit kann darüber hinaus auch bei hohen Temperaturen und hohem Druck aufgrund der überlegenen Korrosions- und Hitzebeständigkeit der elektrolytischen Chromatschicht beibehalten werden. Die elektrolytische Chromatschicht kann darüber hinaus mit einer beträchtlichen Stärke aufgebracht werden. Das ist insbesondere dann der Fall, wenn die elektrolytische Chromatschicht farbig ist. Poren, Risse und ähnliches, die in der Vernickelungsschicht gebildet werden, können daher wirksam überdeckt werden. Die obige Oberflächenbehandlung ist insbesondere wirksam bei einer Metallhülse einer Zündkerze.

Durch das Aufbringen einer Vernickelungsschicht und einer dünnen elektrolytischen Chromatschicht, insbesondere einer farbigen, dünnen, elektrolytischen Chromatschicht auf einen Basiskörper, wird der Basiskörper

selbst dann ausreichend widerstandsfähig, wenn er unter Verhältnissen benutzt wird, bei denen er hohen Temperaturen und einem hohen Druck ausgesetzt ist. Die Vernickelungsschicht und die Chromatschicht können darüber hinaus mit relativ geringen Kosten aufgebracht werden. Die obige Behandlung hat daher insofern Vorteile, als die Zuverlässigkeit des Endproduktes erhöht ist. Die obige Oberflächenbehandlung hat somit ausgezeichnete rostverhindernde Wirkungen, wenn sie bei der Metallhülse oder dem Metallgehäuse einer Zündkerze für eine Gasmaschine angewandt wird, die Erdgas, Faulgas, Holzdestillationsgas oder ähnliches verwendet, bei denen die Gefahr eines Rostens besteht.

Im folgenden wird anhand der zugehörigen Zeichnung ein besonders bevorzugtes Ausführungsbeispiel der Erfindung näher beschrieben. Es zeigt

Fig. 1 eine Vorderansicht einer Zündkerze als ein Ausführungsbeispiel der Erfindung, und

Fig. 2 eine Querschnittsansicht längs der Pfeillinien II-II in Fig. 1.

Im folgenden wird anhand der Fig. 1 und 2 eine Zündkerze als ein Ausführungsbeispiel der Erfindung beschrieben. Die Zündkerze 1 weist eine Anschlußelektrode 7, einen Isolator 3, ein Metallgehäuse oder eine Metallhülse 4, einen mit einem Gewinde versehenen Teil 5, über den die Zündkerze 1 in den Maschinenkopf einer Brennkraftmaschine oder einer ähnlichen Maschine geschraubt werden kann und der auf der der Anschlußelektrode gegenüberliegenden Seite ausgebildet ist, eine Mittelelektrode 2 und eine Masseelektrode 6 auf. Wie es in Fig. 2 dargestellt ist, ist das Metallgehäuse 4 mit einer Vernickelungsschicht 9 versehen, die mit einem galvanischen, elektrolytischen oder autokatalytischen bzw. stromlosen Verfahren auf der Oberfläche eines Stahlteils 8 ausgebildet ist, der als Basis des Metallgehäuses 4 geformt ist. Die Vernickelungsschicht 9 ist einer galvanischen oder elektrolytischen Chromatbehandlung dadurch unterworfen, daß sie nacheinander entfettet, gewaschen, aktiviert und erneut gewaschen und anschließend beispielsweise in eine Chromat enthaltende Lösung getaucht wurde, wodurch die Oberfläche der Vernickelungsschicht 9 mit einer dünnen, elektrolytischen Chromatschicht 10 oder einem Chromatfilm 10 überzogen wurde, dessen Zusammensetzung allgemein durch  $x\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot y\text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  darstellbar ist.

Die Stärke des Chromatfilmes 10 kann nicht mehr als  $3\text{ }\mu\text{m}$ , vorzugsweise  $0,1$  bis  $2\text{ }\mu\text{m}$ , betragen, während im Gegensatz dazu die Vernickelungsschicht 9 eine Stärke im Bereich von  $3\text{ }\mu\text{m}$  bis  $8\text{ }\mu\text{m}$  haben kann. Vorzugsweise wird der Chromatfilm 10 als farbiger elektrolytischer Chromatfilm aufgebracht. Wenn der Film 10 stärker als der oben erwähnte Grenzwert ist, stört er an dem zur Zündkerze passenden Grundelement, nämlich am Maschinenkopf bei einem Einschrauben des mit einem Gewinde versehenen Teils 5, so daß die Gefahr besteht, daß sich der Film 10 ablöst oder trennt. Nach dem Überziehen der Oberfläche der Vernickelungsschicht 9 mit dem elektrolytischen Chromatfilm 10 wird die Zündkerze gewaschen und anschließend getrocknet, um die Oberflächenbehandlung abzuschließen. Die Korrosionsbeständigkeit der Metallhülse einer Glühkerze, deren Oberflächenbehandlung in der oben beschriebenen Weise durchgeführt wurde, wurde dadurch geprüft, daß das Metallgehäuse in eine Elektrolytlösung (20% Salzgehalt) getaucht wurde. Es dauerte 100 bis 150 Stunden, bis Rotrost entwickelt wurde (siehe Tabelle 1). Es wurde ein weiterer Korrosionstest durchgeführt, bei dem die Zündkerze über  $90^\circ\text{C}$  einer Umgebung mit hoher Temperatur und starkem Säuregehalt, nämlich einer oxidierenden Umgebung, ausgesetzt wurde, die Nitratgruppen enthält und eine pH-Wert gleich 2, wie beispielsweise bei Drainagewasser, hat. Selbst nach Ablauf von 48 Stunden oder mehr wurde kein Rost entwickelt (siehe Tabelle 2). Bei herkömmlichen Zündkerzen rosteten selbst diejenigen, die mit Nickel überzogen waren, in etwa 40 Stunden. Die Bruchfestigkeit der erfindungsgemäßen Zündkerze wurde gleichfalls gemessen. Bei einer Zündkerze mit einem Zinküberzug lagen die Bruchfestigkeitsdaten für Zündkerzen mit einem herkömmlichen Überzug im Bereich von 100 bis 120, während die Bruchfestigkeit der erfindungsgemäßen Zündkerze bis zu 150 betrug und daher im wesentlichen mit der Bruchfestigkeit (etwa 160) von Zündkerzen vergleichbar ist, bei denen kein Überzug vorgesehen ist (siehe Tabelle 3). Die erfindungsgemäße Zündkerze zeigt weiterhin eine markante Hitzebeständigkeit, wobei ihre ausgezeichneten Gesamteigenschaften deutlich hervortreten, wie es in Tabelle 4 dargestellt ist. In Fig. 2 ist im übrigen ein innerer Elektrodenteil 11 der Mittelelektrode 3 dargestellt.

Tabelle 1

Überzug	Zeit bis zur Entwicklung von Weißrost	Zeit bis zur Entwicklung von Rotrost
Zinküberzug mit Farbchromatbehandlung	24—100 h	250—750 h
Vernickelung	keine Rostentwicklung	12—48 h
Vernickelung und elektrolyt. Chromatüberzug (erfindungsgemäßes Beispiel)	keine Rostentwicklung	100—150 h

Tabelle 2

	Überzug	Zeit bis zur Entwicklung von Weißrost	Zeit bis zur Entwicklung von Rotrost
5	Zinküberzug mit Farbchromatbehandlung	keine Rostentwicklung	5—10 h
	Vernickelung	keine Rostentwicklung	30—40 h
10	Vernickelung und elektrolyt. Chromatüberzug (erfindungsgemäßes Beispiel)	keine Rostentwicklung	keine Rostentwicklung in 48 h

Tabelle 3

	Überzug	Härte d. Überzugs	Bruchdrehmoment (auf der Grundlage eines Zinküberzugs)
20	Zinküberzug mit Farbchromatbehandlung	Hv60—80	100
	Bleiüberzug	—	105
25	Kupferüberzug	—	105
	Vernickelung + Chrombeschichtung	600	120
	Chrombeschichtung	600—1000	120
30	Vernickelung	250—300	150—160
	Vernickelung + elektrolyt. Chromatbehandlung (erfindungsgemäßes Beispiel)	250—300	150—160
35	ohne Überzug	—	160

Tabelle 4

	Korrosionsbeständigkeit Salz-umgebung	stark saure Umgebung	Festigkeit des Gewindeteils am inneren Ende	Hitzebeständigkeit	Kosten, Aussehen
40					
45	Zinküberzug mit Farbchromatbehandl.	ausgezeichnet	schlecht	schlecht	ausgezeichnet
	Vernickelung	schlecht	gut	gut	gut
	Vernickelung + Chromüberzug	gut	ausgezeichnet	gut	schlecht
50	Vernickelung und elektrolyt. Chromatbehandlung (erfindungsgem. Beispiel)	gut	gut	gut	ausgezeichnet

Es versteht sich, daß die erfindungsgemäße Ausbildung nicht auf Metallhülsen oder Metallgehäuse von Glühkerzen beschränkt ist, die im obigen als Beispiel dienten. Die erfindungsgemäße Ausbildung ist gleichfalls bei Metallpassungen für Bauteile, an denen verschiedene Sensoren für Brennkraftmaschinen angebracht sind, und für alle diejenigen Bauteile wirksam, die hitzebeständig und korrosionsbeständig sein müssen, d. h. die nicht rosten dürfen.

Ein Metallkörper weist eine hitze- und korrosionsbeständige Oberfläche auf, die aus einer Schicht aus einem Nickelüberzug 9, der auf der Oberfläche einer Metallbasis ausgebildet ist, und einem elektrolytischen Chromatfilm 10 besteht, der über der Nickelschicht ausgebildet ist. Der Chromatfilm hat vorzugsweise eine Stärke von 3 µm oder weniger. Der Chromatfilm kann eine Farbe haben, die ihm bei der Bildung über eine elektrolytische Chromatbehandlung gegeben wird. Ein Beispiel eines derartigen Metallkörpers ist das Metallgehäuse 4 einer Zündkerze 1.

Patentansprüche

1. Metallkörper mit hitze- und korrosionsbeständiger Oberfläche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oberfläche eine Schicht aus einem Nickelüberzug (9), der auf die Oberfläche einer Metallbasis aufgebracht ist, und einen elektrolytischen Chromatfilm (10) umfaßt, der über dem Nickelüberzug ausgebildet ist. 5
2. Metallkörper nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Chromatfilm (10) eine Stärke von nicht mehr als 3 µm hat.
3. Metallkörper nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Chromatfilm (10) eine Farbe hat, die ihm bei seiner Bildung durch eine elektrolytische Chromatbehandlung gegeben ist.
4. Metallkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er das Metallgehäuse (4) einer Zündkerze (1) ist. 10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

3841215

FIG. 1

Nummer:  
Int. Cl.4:  
Anmeld tag:  
Offenlegungstag:

3841215  
C 25 D 11/38  
7. Dez mb r 1988  
22. Juni 1989

14\*

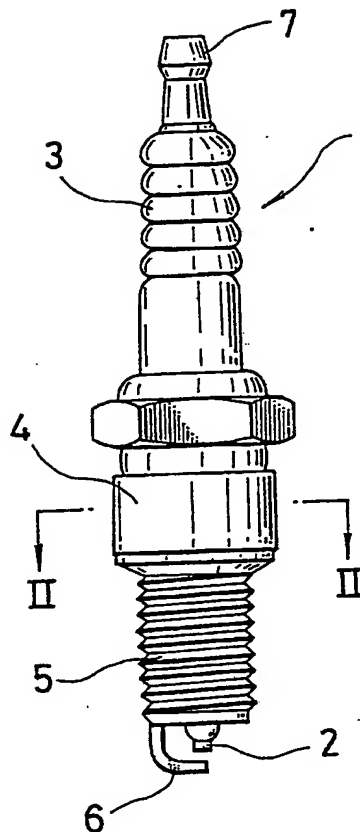


FIG. 2

